

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080488
(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl. C08L 33/08
C08K 5/17
C08K 5/34

(21)Application number : 09-257668
(22)Date of filing : 05.09.1997

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD
(72)Inventor : MORIYAMA IWAO
OKABE JUN

(54) ACRYLIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in scorch stability, permanent compression set property and metal corrosion resistance by blending a monoalkyl butenedioate copolymerized-acrylic elastomer, a diamine compound vulcanizer and a vulcanization accelerator such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene-7.

SOLUTION: A composition is comprised of preferably 100 pts.wt. of a monoalkyl butenedioate copolymerized-acrylic elastomer, e.g. a copolymer of a monoalkyl ester of maleic acid or fumaric acid and an alkylacrylate and/or an alkoxyalkylacrylate, preferably about 0.1-5 pts.wt. of a diamine compound vulcanizer (e.g. methylenediamine) and preferably about 0.1-2 pts.wt. of a vulcanization accelerator which is 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene-7, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonene-5 or a salt thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80488

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

C 0 8 K 5/17

C 0 8 K 5/17

5/34

5/34

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-257668

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 守山 五輪夫

茨城県高萩市安良川36

(72) 発明者 岡部 純

茨城県北茨城市中郷町上桜井2578

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 アクリル系エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 プテンジオン酸モノアルキル共重合アクリルエラストマーにジアミン化合物加硫剤を配合したアクリル系エラストマー組成物であって、スコーチ安定性および圧縮永久歪特性にすぐれたものを提供する。

【解決手段】 上記アクリル系エラストマー組成物において、加硫促進剤として1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマー、ジアミン化合物加硫剤および1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩を加硫促進剤として含有してなるアクリル系エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、スコッチ安定性および圧縮永久歪特性にすぐれたアクリル系エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】特開昭50-45031号公報には、アクリル酸エステル-プテンジオン酸モノエステル2元共重合体またはエチレン-アクリル酸エステル-プテンジオン酸モノエステル3元共重合体に第1アミノ基を有するポリアミン化合物加硫剤および加硫促進剤を配合したエラストマー組成物が記載されている。

【0003】ここで用いられている加硫促進剤は、水中で25°Cで 10^{-12} 乃至 10^6 の範囲内のK_a値を有しかつエステル基との反応によって架橋を生ずることのない(共役)塩基であるとされており、具体的には次の6種類の化合物が挙げられている。

(1)無機弱酸のアルカリ金属塩またはアルカリ金属水酸化物

(2)有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコールまたはフェノレート

(3)第4アンモニウムまたは第4ホスホニウムハイドロオキサイド、アルコール、フェノレート、ハライドまたは弱酸との塩

(4)第3アミン

(5)グアニジン、アリアルグアニジンまたはアルキルグアニジン

(6)複素環式第3アミン

【0004】これらの加硫促進剤をポリアミン化合物加硫剤と共に配合したエラストマー組成物は、良好な耐スコッチ性を有するとされているが、上記(1)の加硫促進剤を用いた場合には、イオン架橋を生じて圧縮永久歪特性に劣る加硫物しか与えず、(2)の加硫促進剤では、耐スコッチ性が不十分であるばかりではなく、圧縮永久歪特性に劣る加硫物が得られ、(3)および(4)の加硫促進剤では、芳香族ジアミン化合物加硫剤を用いたとき、加硫促進効果がみられない。

【0005】また、前記(5)の加硫促進剤は、一般的に用いられている加硫促進剤であるが、スコッチ安定性が十分ではなく、加工安全性や成形性の面で必ずしも満足されない。より具体的には、スコッチ安定性の指標であるスコッチタイム t_s (125°Cでムーニー粘度が最低ムーニー粘度から5ポイント上昇する迄の時間)が10分以上であ

ることが要求されているが、こうした要求を満足させてはいない。

【0006】更に、前記(6)の加硫促進剤として具体的に示されている化合物は、イミダゾール、ピリジン、キノリンおよびN-フェニルモルホリンであって、中でもイミダゾールが好ましいとされている。しかるに、イミダゾールを加硫促進剤として用いた場合には、圧縮永久歪特性が全く満足されないこと後記比較例2に示される如くである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマーにジアミン化合物加硫剤を配合したアクリル系エラストマー組成物であって、スコッチ安定性および圧縮永久歪特性にすぐれたものを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、上記アクリル系エラストマー組成物において、加硫促進剤として1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩を配合することによって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】プテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマーとしては、マレイン酸またはフマル酸のモノアルキルエステル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、トデシル等のモノエステルを、アルキルアクリレートおよびアルコシアルキルアクリレートの少くとも一種と共重合させたものが用いられる。

【0010】アルキルアクリレートとしては、炭素数が1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート等が用いられ、中でもエチルアクリレートおよびn-ブチルアクリレートは、耐油性および耐寒性のバランス性の点からみて好ましい。一般には、アルキル基の鎖長が長くなると、耐寒性には有効となるが耐油性は不利となり、鎖長が短かいとその逆となる。

【0011】また、アルコシアルキルアクリレートとしては、炭素数が2~8のアルコシアルキル基を有するアルコシアルキルアクリレート、例えばメトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-または3-エトキシプロピルアクリレート等が用いられ、中でも2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好んで用いられる。これらのアルコシアルキルアクリレートは、側鎖にエーテル基

を有するので、耐寒性および耐油性のバランス性にすぐれている。

【0012】ブテンジオン酸モノアルキルとアルキルアクリレートおよびアルコキシアルキルアクリレートの少くとも一種とを共重合させた共重合体中には、更にエチレン等を共重合させることもでき、かかる共重合体はデュボン社製品Vamac HGなどとして市販されており、そのような市販品をそのまま用いることもできる。

【0013】ブテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマー中には、その特性を阻害しない範囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ビベリレン、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン等を共重合させることもできる。

【0014】また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

【0015】これらの各共重合成分よりなるブテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマーには、ジアミン化合物加硫剤および加硫促進剤が配合される。

【0016】ジアミン化合物加硫剤としては芳香族ジアミン化合物が好ましく、例えば4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、p,p'-エチレンジアニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキ

シ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が用いられ、好ましくはp-ジアミノ置換体が用いられる。これらの芳香族ジアミン化合物以外にも、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミン-シナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート等の脂肪族ジアミン化合物あるいは4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン-シナムアルデヒド付加物等の脂環状ジアミン化合物を用いることもできる。これらのジアミン化合物加硫剤は、ブテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマー100重量部当たり約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。

【0017】加硫促進剤としての1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩は、ブテンジオン酸モノアルキル共重合アクリル系エラストマー100重量部当たり約0.1~2重量部、好ましくは約0.5~1重量部の割合で用いられる。加硫促進剤の配合割合がこれよりも少ないと、本発明の目的とする所期の効果が得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、スコッチ安定性の効果が得られなくなる。なお、塩としては、メチルアンモニウムメトサルフェート、ベンジルアンモニウムクロライド、エチルアンモニウムブロマイド等が用いられる。

【0018】以上の各成分を必須成分とするアクリルエラストマー組成物中には、補強剤、充填材、老化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、加工助剤等が必要に応じて添加され、組成物の調製は、オープンロール、バンバリ-ミキサ、ニーダ等の混練機を用いて行われる。調製された組成物は、約150~200℃で約1~30分程度行われるプレス加硫および約150~180で約1~16時間程度行われるオープン加硫(二次加硫)によって加硫される。その加硫成形は、圧縮成形法、射出成形法、トランスファ成形法などによって行われる。

【0019】

【発明の効果】本発明に係るアクリル系エラストマー組成物は、スコッチ安定性および圧縮永久歪特性の点ですぐれており、また耐金属腐食性の点でも問題がないので、ガasket、Oリング、パッキン、オイルシール、各種ホース等の加硫成形材料として有効に用いることができる。

【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0021】実施例1~3

エチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシエチルアクリレート-マレイン酸モノブチル(重量比46:20:30:4)4元共重合体[アクリル系エラストマーA]100重量部に、

5

6

ステアリン酸	1 重量部
老化防止剤(ユニロイヤル社製品ノーガード445)	2 "
FEFカーボンブラック	60 "
メチレンジアニリン	1 "
1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7[DBU]	0.1 " (実施例1)
	0.2 " (実施例2)
1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5[DBN]	0.15 " (実施例3)

を加え、オープンロールで混練し、得られた組成物について180°C、8分間のプレス加硫および175°C、15時間のオープン加硫(二次加硫)を行った。

【0022】実施例4

実施例1において、アクリル系エラストマーAの代りに、エチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシエチルアクリレート-マレイン酸モノメチル(重量比46:20:30:4)4元共重合体[アクリル系エラストマーB]が同量用いられ、またDBU量が0.15重量部に変更された。

【0023】実施例5

実施例4において、アクリル系エラストマーBの代りに、デュボン社製品Vamac HG(エチレン-メチルアクリレート-マレイン酸モノメチル3元共重合体)が用いられた。

【0024】実施例6

実施例4において、アクリル系エラストマーBの代りに、エチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシメチルアクリレート-フマル酸モノブチル(重量比47:20:30:3)4元共重合体[アクリル系エラストマーC]が同量用いられた。

【0025】実施例7

* 実施例4において、アクリル系エラストマーBの代りに、エチルアクリレート-n-ブチルアクリレート-2-メトキシメチルアクリレート-フマル酸モノエチル(重量比48:20:30:2)4元共重合体[アクリル系エラストマーD]が同量用いられた。

【0026】比較例1

実施例1において、DBUの代りに、ジフェニルグアニジン2重量部が用いられた。

【0027】比較例2

実施例1において、DBUの代りに、イミダゾール0.2重量部が用いられた。

【0028】比較例3

20 実施例5において、DBUの代りに、ジフェニルグアニジン4重量部が用いられた。

【0029】以上の各実施例および比較例について、組成物のムーニー・スコーチ(125°C)をスコーチタイム t_s として測定すると共に、加硫物(JISブロック)の圧縮永久歪(150°C、70時間)を測定し、次の表に示されるような結果を得た。

* 【0030】

表

例	t_s (分)	圧縮永久歪(%)
実施例1	26.4	10
" 2	11.7	10
" 3	16.8	10
" 4	16.2	10
" 5	16.6	13
" 6	15.9	9
" 7	16.5	10
比較例1	6.5	9
" 2	15.7	35
" 3	6.2	12